

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-323958
(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl. C07C211/54
C07C209/10
C07C211/56
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-035967 (71)Applicant : XEROX CORP
(22)Date of filing : 20.02.1997 (72)Inventor : GOODBRAND H BRUCE
CHEN LIQIN
RENFER DALE S

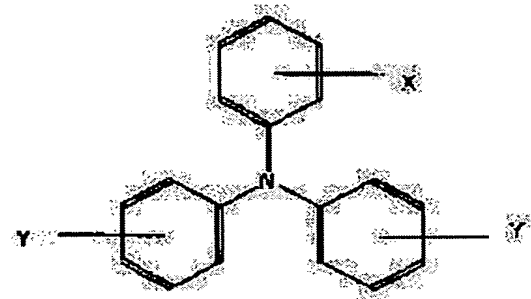
(30)Priority
Priority number : 96 609259 Priority date : 29.02.1996 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF TRIARYLAMINE AND ARYLAMINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively obtain arylamine, triarylamine, a charge transfer component and an intermediate for charge transfer polymers in a short time, at low temperature in a high yield and high purity.

SOLUTION: Triarylamine is obtained by reacting aniline with a haloaromatic component in the presence of a ligand-containing copper catalyst. The catalyst contains copper (I) and the ligand is selected from among tertiary amines having a unidentate ligand such as pyridine and a bidentate ligand such as 1,10- phenanthroline. Arylamine of the formula (X is a halo, alkyl or aryl; Y is a halo, alkyl or aryl) is obtained by reacting aniline with a halobenzene in the presence of a ligand-containing copper catalyst at 120-140° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323958

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8828-4H	C 0 7 C 211/54	
209/10		8828-4H	209/10	
211/56		8828-4H	211/56	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-35967

(22) 出願日 平成9年(1997)2月20日

(31) 優先権主張番号 6 0 9 2 5 9 \

(32) 優先日 1996年2月29日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 エイチ. ブルース グッドブランド

カナダ国 エル8ビー 4エヌ9 オンタ

リオ州 ハミルトン チェドウク アベニ

ュー 32

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアリールアミン及びアリアルアミンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間に低い温度で、優れた収率で高純度の粗製生成物が得られるトリアリールアミン及びアリアルアミンの製造方法を提供する。

【解決手段】 アニリンとハロ芳香族成分を配位子含有銅触媒の存在下で反応させることを含むトリアリールアミンの製造方法であって、配位子を単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択し、その反応が約120～約150℃で行われる。

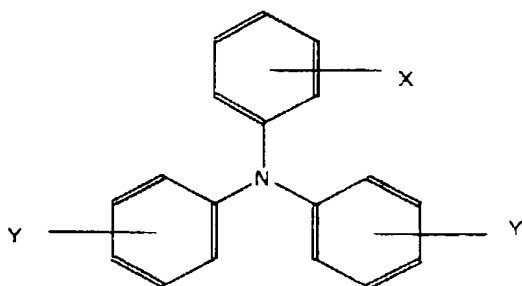
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニリンとハロ芳香族成分を配位子含有銅触媒の存在下で反応させることを含むトリアリールアミンの製造方法であって、配位子を単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択し、その反応が約120～約150℃で行われるトリアリールアミンの製造方法。

【請求項2】 アニリンと過剰量のハロベンゼンを配位子結合又は配位子含有銅触媒の存在下で反応させることを含むアリールアミンの製造方法であって、配位子を単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択し、その反応が約120～約140℃で行われるアリールアミンの製造方法。

【請求項3】 アリールアミン生成物が下記式(1)を有する請求項2に記載のアリールアミンの製造方法。

【化1】



(1)

式中、Xはハロ、アルキル又はアリールであり、Yはハロ、アルキル又はアリールである。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野及び従来技術】本発明は一般に、アリールアミン、トリアリールアミン、電荷輸送成分、及び電荷輸送分子とポリマー用の中間生成物(intermediates)の製造方法に関する。この中間生成物はヴァードフィルム(Verde film)成分の製造のために選択することができる。更に詳細には、本発明は、アリールアミンのような正孔輸送分子の改良製造方法に関し、ある種の銅触媒が具体例では低温で選択されている。本発明の方法のために選択される触媒は、配位子結合銅塩(ligated copper salt)、更に詳細には、銅(1)塩を含み、配位子は1, 10-フェナントロリンまたはピリジン等のような単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンとして特徴付けられる。アリールアミン及び他の電荷輸送分子のような本発明の方法により得られる生成物を、光発生層及び支持基体を有する積層型光導電性画像形成部材(例えば、米国特許第4, 265, 990号参照)に組み込むことができる。

【0002】従来技術の多数の方法に関しては、生成された粗製の電荷輸送分子は、低品質であり、本発明の方

法により得られた電荷輸送分子よりも低い純度を有している。粗製純度が高いほど、精製実験計画のかなり広範な選択が可能になる。一般的に、高温の反応は大規模な精製を必要とする厄介な不純物を製造しがちである。これは、積層型光導電性ゼログラフィック画像形成部材中で電荷輸送分子として用いる場合のような電子用純度を有する生成物が要求される場合に、特に重要になる(全て本明細書中に援用され、本発明の一部とする米国特許第4, 265, 990号参照)。更に、より低い温度は、主にエネルギー需要を低減するために、これらの方法の経済性にプラスの影響を及ぼす。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電荷輸送成分の低温の製造方法を提供することである。

【0004】本発明の他の目的は、電荷輸送成分をウルマン縮合反応(Ullmann condensation reaction)により製造することであり、ここで、銅の有機配位子が触媒補助剤(アジュバント)又は触媒促進剤として選択される。

【0005】更に本発明の目的は、ポリマー中間生成物と小さな分子の経済的にスケール化可能な製造方法と、アリールアミンの製造方法を提供することである。

【0006】本発明の他の目的は、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを製造する際に、約100～約150℃、好ましくは約120～約130℃、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを製造する際に、約130～約150℃、好ましくは約135～約140℃、トリアリールアミンを一般製造する際に、約100～約150℃、好ましくは約120～約130℃等、電荷輸送成分の合成のためにウルマンアミン縮合により、より低い温度を選択可能にする方法を提供することに関し、更に詳細には、銅の有機配位子が触媒促進剤として選択され、その反応が水酸化カリウムのような水酸化物とトルエンまたはキシレンのような炭化水素溶媒の存在下で達成され、得られた粗製生成物が優れた純度を有し、またその成分又は生成物を、逕過、蒸留、カラムクロマトグラフィ、及び真空蒸留等のような周知の方法で更に精製することができる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの及び他の目的は、本発明の具体例において、アリールアミン、更に詳細には、電荷輸送ポリマー用の中間生成物および電荷輸送アリールアミン又は三級アミンの製造方法を提供することにより達成され得る。具体例では、本発明の方法は、米国特許第4, 764, 625号(その開示内容は全て本明細書中に援用され、本発明の一部とする)で説明された正孔輸送アミンの製法に関する。該方法

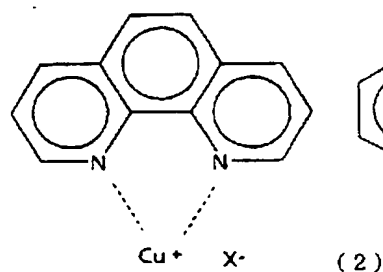
は、有機溶媒と水酸化物の存在下で3-メチルジフェニルアミン(3-MDA)及びジヨードビフェニル(DIB)をある種の銅触媒を用いてウルマン縮合させることを含み、その縮合が、例えば、約100～約150℃、好ましくは約120～約140℃、更に好ましくは約125℃の低い温度で成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の具体例は、下記方法、即ち配位子結合銅触媒の存在下でのメチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの促進反応を含む方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成される；アリールアミンを製造するためのウルマン縮合方法で、その方法が有機溶媒、アルカリ金属及び有機配位子含有銅の存在下での3-メチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの反応を含み、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成される；配位子結合銅触媒の存在下での3-メトキシジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの促進反応を含む方法で、有機配位子が二座配位子アミン、単座配位子アミン又はその混合物から選択され、その方法が約135～約140℃の反応温度で成される；および、配位子結合銅触媒の存在下でのメチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの反応を含む方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成される；を含む。また、本発明の具体例は、有機配位子含有銅から成る触媒で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、更に詳細には配位子が1,10-フェナントロリン及びピリジンから成る群から選択される；触媒が、1,10-フェナントロラト銅(1)(一価)クロライド、ジピリジノ銅(1)クロライド、1,10-フェナントロラト銅(1)ブロマイド、ジピリジノ銅(1)ブロマイド、及び／又はジピリジノ銅(1)ブロマイドである方法；配位子結合銅触媒の存在下でのアニリンとハロトルエン又はハロベンゼンとの反応を含むトリアリールアミンの製造方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、その反応が約120～約150℃、好ましくは約135℃の温度で成される；配位子結合銅触媒の存在下でのアニリンと過剰量のハロベンゼン又はハロトルエンのようなハロゲン化芳香族との反応を含むトリアリールアミンの製造方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンから成る群から選択され、その反応が約125～約140℃、好ましくは約130℃の温度で行われる；配位子結合銅触媒の存在下でのアニリンと過剰量のハロベンゼンとの反応を含むトリアリールアミンの製造方法で、配位子が単座配位子三級アミン及

び二座配位子三級アミンからなる群から選択され、その反応が約125～約130℃の温度で成される；上記アニリンがハロアニリン、アニリン、ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、クロロアニリン、フルオロアニリン又はヨードアニリンである方法；上記アニリンが、アルキルアニリンで、このアニリンのアルキルが例えば1～約20炭素原子を有するか、又はアリールアニリンで、この置換アニリンのアリールが例えば6～約24の炭素原子を有し、ハロベンゼンがヨードベンゼン、p-ヨードベンゼン、及びアルキル置換ハロベンゼンである方法；トリアリールアミン生成物が2つの同一置換基を含む方法；当量(又はモル)の各アニリンに対して、約2～約4当量のハロベンゼン反応剤と約0.1～約0.5当量の配位子結合銅触媒が用いられる方法；反応がトルエン又はキシレンの炭化水素溶媒の存在下で成される方法；アリールアミン生成物がビス(p-メチルフェニル)-p-ブロモフェニルアミン、ビス(フェニル)-p-メチルフェニルアミン、ビス(p-クロロフェニル)-p-メチルアミン、ビス(p-ブロモフェニル)-p-メチルフェニルアミン、又はビス(p-メチルフェニル)-フェニルアミンである方法；当量(又はモル)の各アニリンに対して約2.1～約2.2当量のハロベンゼン反応剤と約0.5～約0.15当量の配位子結合銅触媒が用いられる方法；当量(又はモル)の各アニリンに対して約2～約4当量のハロベンゼン反応剤と約0.1～約0.5当量の配位子結合銅触媒が用いられる方法；配位子結合銅触媒の存在下での3-メトキシジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの促進反応を含むアリールアミンの製造方法で、有機配位子が二座配位子アミン又は単座配位子アミンであり、その方法が約130～約140℃の反応温度で成される；配位子結合銅触媒の存在下でのメチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルとの反応を含む方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンから成る群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成される；配位子結合銅触媒の存在下でのメチルジフェニルアミン又はメトキシジフェニルアミンのようなアルコキシとジヨードビフェニルの反応を含むアリールアミン又はアリールオキシアミンの製造方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンから成る群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成される；反応温度が140℃でアルコキシアミンが形成される方法；配位子結合銅触媒の存在下でのメチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルの加熱を含むアリールアミンの製造方法で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンから成る群から選択され；有機配位子含有銅からなる触媒で、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンから成る群から選択される；および下記式(2)の銅触媒又は銅化合物；を含む。

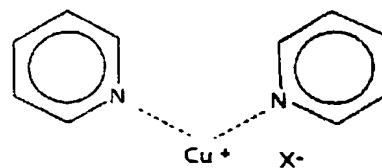
【0009】



【0010】式中、Xはクロライドのようなハライドである。

【0011】本発明の方法のために選択される触媒は、本明細書中に示され、具体例では、クロライド、ブロマイド、イオダイド及びフルオライド、等のようなハライド塩を含む配位子結合銅塩（特に銅（1）塩）からなり、配位子が1，10-フェナントロリンまたはピリジン等のような単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミンである。選択される触媒の量は変更可能であり、一般的には触媒は反応剤の約1～約20モル%、好まし

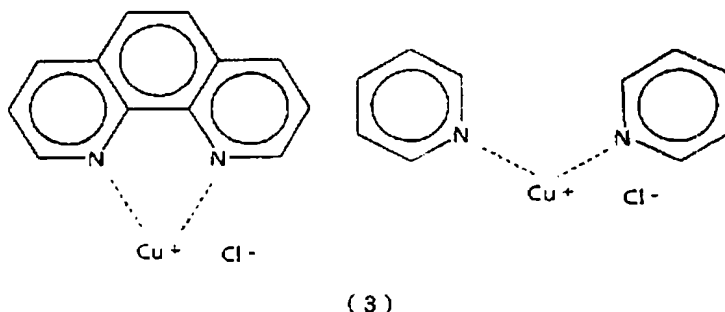
【化2】



くは限定反応剤(limiting reactant)の約5～約12モル%の有効量で使用される。銅触媒に要求される構造式の例は下記式(3)を含み、具体例では触媒は、1，10-フェナントロラト銅（1）クロライド、ジピリジノ銅（1）クロライド、1，10-フェナントロラト銅（1）ブロマイド、又はジピリジノ銅（1）ブロマイド等である。

【0012】

【化3】



【0013】触媒を本明細書に示されるように、更に詳細には、塩化銅（1）のような銅塩を4，4'-ジヨードビフェニルのような適切な配位子と反応させることにより製造することができ、この反応は、例えば約70～約125℃の加熱により成される。反応混合物は冷却されると、その生成物触媒は例えばろ過により単離される。好ましくは、触媒は、実施例に示されるように、例えば、アリールアミンが生成されるとその使用中に本発明の方法で反応系中 (in situ) で製造される。

【0014】本発明の具体例は、アリールアミン又はジアリールアミンをハロ芳香族化合物又はジハロ芳香族化合物と反応させること、更に詳細には、配位子結合銅触媒の存在下でメチルジフェニルアミンとジヨードビフェニルを反応させることを含む方法を含み、配位子が単座配位子三級アミン及び二座配位子三級アミン、更に詳細には1，10-フェナントロリン、ピキノリル、ピリジン、スパルテイン、2，2'-ジピリジル、ジメチルグリオキシム、N，N'-テトラメチルエチレンジアミン（EDTA）、及びN，N'-テトラメチル-1，8-ジアミノナフタレン等からなる群から選択され、その反応が約120～約150℃の温度で成され、次いで冷却

し、得られた生成物は高性能液体クロマトグラフィのような分析手法により同定された。具体例の生成物純度は、本明細書に示されたようなものであり、更に詳細にはHPLC、即ち高性能液体クロマトグラフィで決定して約97～99%の純度であった。選択されたジアリールアミンの例は3-メチルジフェニルアミン及び3-メトキシジフェニルアミンを含み、ハロー、及びジハロ芳香族成分は、4，4'-ジヨードビフェニル及び4-ヨードトルエンを含む。試薬又は反応剤のどちらでも過剰に使用可能である。置換ベンジジン種のようなアリールアミンの製造のために、ジアリールアミンは例えば約1～約100モル%過剰の範囲で使用され、好適な範囲が約10～約20%過剰の範囲で使用される。トリアリールアミン種の一般的な製造のために、ハロ芳香族成分は例えば約10～約50モル%過剰の範囲量で使用され、好適な範囲が10～25モル%過剰である。

【0015】得られた生成物の例は、N，N'-ジフェニル-ビス（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン等のような本明細書中に示されたアリールアミン電荷輸送分子；電荷輸送中間生成物として、N，N'-ジフェニル-ビス（3-メトキシフ

フェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン等; 及び電荷輸送トリアリールアミンとしてビス (p-メチルフェニル) - p-ブロモフェニルアミン及びビス (p-メチルフェニル) フェニルアミン等; を含む。

【0016】N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン及びN, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3-メトキシフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンのようなテトラフェニルベンジジンタイプの成分又は種の合成のために以下の工程を行った。

【0017】メカニカル攪拌機を備え、不活性ガスパージ器具及び還流冷却器下のディーンスターク (Dean Stark) トラップを備えた適切な反応フラスコ中に、下記順序で次のものを配した。1モルの4, 4' - ジハロビフェニル、好ましくはジヨード誘導体、2~6モル、好ましくは2~4モルのジフェニル又は置換ジフェニルアミン成分、(メチル誘導体の場合は、好ましくは4モルの3-メチルジフェニルアミンであり、及びメトキシ誘導体の場合は、好ましくは2.2モルの3-メトキシジフェニルである); トルエン、混合キシレン、又はドデカン等のような5~10モル、好ましくは7~8モルの炭化水素、混合炭化水素又は芳香族炭化水素溶媒で、トルエンがメチル誘導体に好ましく、キシレンがメトキシ誘導体に好ましい; 0.01~0.25モル、好ましくは0.05~0.15モルの銅(1)塩触媒(クロライド、及びブロマイドアセテート等); 二座アミン配位子、好ましくは1, 10-フェナントロリンについては銅(1)触媒の(銅塩に対して)等モル量、又は単座配位子、好ましくはピリジンについては、銅塩に対して2倍モルより過剰量が添加され; 5~13モル、好ましくは7~10モルの水酸化カリウムフレイクを添加する。次に、得られた反応混合物を、不活性アルゴン雰囲気下で還流するまで迅速に加熱し、その温度、メチル誘導体の場合、好ましくは125℃、メトキシ誘導体の場合、好ましくは140℃に維持し、水を共沸蒸留により除去する。クロマトグラフィック分析により完全な反応と確認されると、一般に4~8時間、典型的には5時間、6モルのトルエン及び6モルの脱イオン水を添加して、その反応を停止し、(添加された水酸化カリウムに対して)等モル量の氷酢酸を添加して、反応の中和を得る。次に、その反応混合物を、分液漏斗に移して、層分離し、更に6モル部の脱イオン水で2回有機相洗浄した。温かい(80℃)の有機相を30~100g、好ましくは40~60gのアルコアC G-20アルミナ(Alcoa C G-20 Alumina)で30分間スラリー処理して、アルミナを濾過により除去する。次に、有機溶媒の半分、即ち50部又は50%を不活性雰囲気下で蒸留により除去して、等量のISOPAR M(商標)溶媒を添加することにより交換する。ゆっくりと冷却することにより、生

成物が沈殿し、その生成物を濾過により単離するか又は確保する。上記工程の場合の具体例において、89~90%の範囲の収率が得られた。

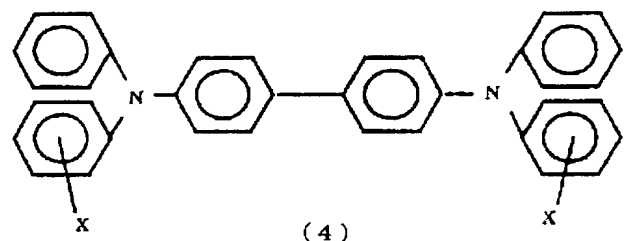
【0018】全アリール基が同様に置換されるか又はアリール基の内の1つが異なる置換パターンを有するトリアリールアミンの合成のために、以下の工程が成された。

【0019】適切な反応フラスコ中には、50ミリモルのアニリン又は置換アニリン、100~500ミリモル、好ましくは100~150ミリモルのハロ芳香族又は置換ハロ芳香族化合物、0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.3モルの芳香族又は炭化水素溶媒、好ましくはキシレン、1~25ミリモル、好ましくは5~10ミリモルの銅(1)塩(クロライド、ブロマイド、及びアセテート等)触媒、(銅塩に対して)等モル量の二座アミン配位子、好ましくは、1, 10-フェナントロリン、又は単座配位子、好ましくはピリジンについては、銅塩に対して2倍モルより過剰量、が添加される。本明細書中に示されたのと同様の方法で、その反応物を、約125℃の温度まで5時間加熱し、反応を完了する。次に、本明細書に示されたように洗浄及びアルミナ処理が行われ、次に溶媒を回転蒸発して所望のトリアリールアミン生成物を提供する。

【0020】本発明の方法により生成された電荷輸送アミンの例は、下記一般式の分子のような米国特許第4, 764, 625号に開示されたものを含む。

【0021】

【化4】



【0022】式中、Xは水素原子、アルキル又はハロゲン原子であり、特に、(o-)CH₃、(p-)CH₃、(o-)Cl、(m-)Cl及び(p-)Clからなる群から選択されたこれらの置換基である。本発明の方法により生成された特定のトリアリールアミンの例は、アルキルが2-メチル、3-メチル及び4-メチルのようなメチル、エチル、プロピル、ブチル及びヘキシル等からなる群から選択されるN, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (アルキルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンを含む。

【0023】

【実施例】

〔実施例I〕N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミンを下記の方法で製造することができる。

【0024】メカニカル攪拌機、還流冷却器、及びアルゴン入口を備えた500mlの3つ口丸底フラスコを、アルゴンでパージして、次に下記試薬を示した順に、全て

アルゴンブランケット下で、充填した。

【0025】

【表1】

3-メチルジフェニルアミン	27.06g	(148mmol, 100モル%過剰)
4, 4'-ジヨードビフェニル	15.00g	(37mmol)
トルエン	26.00g	
1, 10-フェナントロリン	1.15g	(6mmol)
塩化銅(Ⅰ)	0.63g	(6mmol)
KOHフレーク	16.56g	(295mmol)

【0026】アルゴンの不活性雰囲気下で、反応混合物を迅速に30分間にわたって、還流温度(125℃)まで加熱し、高性能液体クロマトグラフィによるクロマトグラフィック分析が、ほぼ5時間後に反応が完了したことを示すまでその温度で処理される。次に、トルエン150ml、脱イオン水150mlを添加して、また、最終的に酢酸17.7gを添加して添加されたKOHを中和した。得られた温かい、即ち60℃の2相混合物を分液漏斗に移して、層分離した。有機相を100ml部の脱イオン水で2回洗浄して、アルゴン下で約45℃に温めながら、Alcoa CG-20アルミナで処理した。粗製N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンは、アルミナを濾過により除去して、トルエンを蒸留することにより単離された。合計100mlのトルエンをこの方法で除去して、100mlのISOPAR M

(商標)と交換した。その溶液をアルゴン下でゆっくりと冷却することにより、真空濾過及び乾燥後、92%の収率で高純度の粗製生成物が得られた。粗製純度は、高性能液体クロマトグラフィで証明して95%であった。

【0027】[実施例I] N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを、実施例Iの工程を本質的に繰り返すことにより製造したが、幾つかの異なる成分及び僅かに異なる反応体の化学量論的量を選択した。

【0028】メカニカル攪拌機、温度計、アルゴン入口および取付け式ディーン・スターク・トラップを有する冷却器を備えた500mlの丸底フラスコ内に、下記試薬を示した順に、全てアルゴン下で、充填した。

【0029】

【表2】

3-メトキシジフェニルアミン	13.16g	(66mmol)
4, 4'-ジヨードビフェニル	12.19g	(30mmol)
1, 10-フェナントロリン	0.54g	(3mmol)
キシレン		(20ml)
塩化銅(Ⅰ)	0.30g	(3mmol)
KOHフレーク	13.20g	(240mmol)

【0030】反応は30分間にわたって還流温度(145℃)まで迅速に加熱され、その温度で処理されて、反応の経過は高性能液体クロマトグラフィにより監視され

た。5時間後、反応を完了すると、加熱を中止した。内部温度が100℃まで下がった後、トルエン150mlと脱イオン水100mlを添加して、10分間攪拌し続

けた。約80℃の温かい混合物に、氷酢酸23.8gを慎重に添加して、添加されたKOHを中和した。得られた混合物を分液漏斗に移して、その有機層を、温かい80℃の脱イオン水100ml部で3回、連続的に洗浄した。次に、実施例Iで説明したように検討され、フィルトロール (Filtrol) 24を5g、酸洗浄クレー、及びAlcoa CG-20アルミナで、予備処理し、次いで濾過し、過剰ヘプタン中に沈殿させて、標準的な高温反応に匹敵する収率で粗製生成物化合物を提供する。重要なことは、標準的な従来技術の反応では一般的であるタールが製造されなかったことである。クロマトグラフィック分析は、高性能液体クロマトグラフィで証明して、粗製生成物が95%かそれよりも高い、ある場合には98%のような純度を有していたことを示した。

【0031】[実施例III]

ビス(p-メチルフェニル)-p-ブロモフェニルアミン：メカニカル攪拌機、温度計及びディーンスタークトラップを備えた500mlの三つ口フラスコ内に、全てアルゴン雰囲気下で、溶融p-ヨードトルエン(27.3g, 125ミリモル)、キシレン22g、p-ブromoアニリン(8.7g, 50ミリモル)、及び1,10-フェナントリン(1.8g, 10ミリモル)を添加した。次に、その反応混合物を100℃まで加熱して、その時点で水酸化カリウムフレーク(22.4g, 400ミリモル)及び銅(1)塩(1g, 10ミリモル)を添加した。次に、その温度を125℃に調整して、その反応経過を高性能液体クロマトグラフィにより監視した。分析の結果、94%の反応が2時間で完了し、また98%の反応が5時間で完了し、その時点で反応が停止されることがわかった。生成物単離を、酢酸24gを添加してその反応混合物をトルエン100gと脱イオン水100gの間に相分割することにより行った。有機相を脱イオン水で数回、更に洗浄して溶媒を取り除き、所望の高純度(HPLCで98%の面積)生成物15g(84.5%)を得た。

【0032】このような方法で上記トリフェニルアミンビス(p-メチルフェニル)-p-ブロモフェニルアミンを優れた収率で短時間に、問題となる不純物もなしに

生成した。この不純物は、関連従来技術の高温法には存在していた。

【0033】[実施例IV]

ビス(p-メチルフェニル)フェニルアミン：磁性攪拌機、冷却器、及びアルゴンパージ器具を備えた500mlの三つ口フラスコ内に、p-ヨードトルエン(27.3g, 125ミリモル)、アニリン(4.7g, 50ミリモル)、1,10-フェナントリン(1.8g, 10ミリモル)及びo-キシレン22gを添加した。その溶液を攪拌しながら100℃まで加熱して、その時点で塩化銅(1)(1.0g, 100ミリモル)及び水酸化カリウムフレーク(22.4g, 400ミリモル)を添加した。その反応温度を125℃まで昇温させて、6時間維持した。反応は、トルエン150ml及び脱イオン水150mlを添加して、次に氷酢酸24gを添加することにより進められた。得られた有機層を分離して100ml部の脱イオン水で2回洗浄した。溶媒を回転蒸発により除去し、得られた固体を100mlのヘキサン中に溶解し、中性アルミナ20gで1時間処理した。溶媒の濾過及び蒸発により、融点103~105℃のイエロー結晶9.8g(72%)を得た。プロトン及び炭素-13nmrスペクトルにより予期通りの構造が確認され、純度98%が証明された。

【0034】他の多数の化合物を、上記方法を異なる反応剤を用いて繰り返すことにより本発明に従って製造することができ、使用された低温度で純度及び収率に関して略同様の結果が得られるはずである。また、本明細書に示された他の銅触媒を選択して、本明細書に示されたアリールアミン及び他の生成物を得ることができ、その純度は例えば、95%等のように高いはずである。また関連従来技術の方法より例えば40℃低い温度、即ち例えば120℃の温度を選択することもできる。

【0035】

【発明の効果】本発明のトリアリールアミン及びアリールアミンの製造方法は、上記のような構成としたので、短時間に低い温度で、優れた収率で高純度の粗製生成物が得られるという優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 リキン チェン
カナダ国 エル5ジェイ 2オー7 オン
タリオ州ミシソーガ ボナー ロード
2360 アパートメント 1902

(72)発明者 デイル エス. レンファー
アメリカ合衆国 14580 ニューヨーク州
ウェブスター カントリー マナー ウ
エイ 192 ナンバー10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.